Über die Isomerieverhältnisse der N-Acylpyrazole.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

KURT DIETRICH

aus Mainz

MARBURG 1934

DISSERTATIONS-VERLAG G. H. NOLTE DÜSSELDORF

Als Dissertation angenommen am: 15. 4. 1932.

Referent: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. von Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. 12. 1932.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

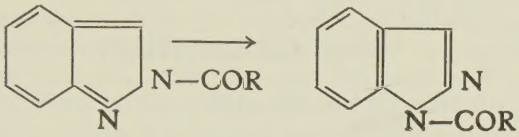
DEM ANDENKEN MEINER BRAUT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

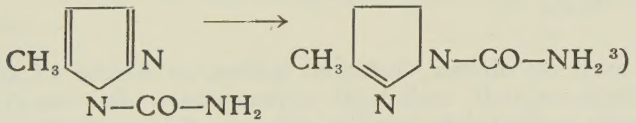
https://archive.org/details/IA41554410_0149

THEORETISCHER TEIL.

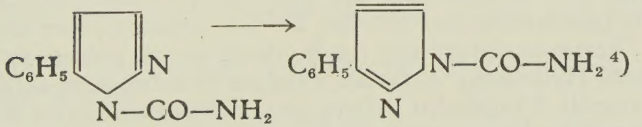
Die Acylderivate der Indazole treten vielfach in strukturisomeren Formen auf. Durch eingehende Untersuchungen [1]) wurde festgestellt, daß meist das eine Isomere mehr oder weniger leicht in das andere übergeführt werden kann, und zwar erfolgt die Umlagerung regelmäßig nach dem Schema



Entsprechende Beobachtungen machte man auch bei Derivaten der im Benzolkern vierfach hydrierten Indazole [2]). Da die Tetrahydroindazole als aliphatische Pyrazole aufgefaßt werden können, war zu erwarten, daß auch in der Pyrazol-Reihe entsprechende isomere N-Acylderivate existieren. Es schien jedoch, als ob hier die Verhältnisse anders lagen, denn obwohl im Lauf der Jahre von verschiedenen Forschern zahlreiche Acylpyrazole dargestellt worden waren, wurde nichts über solche Isomerie bekannt. Wahrscheinlich ist bei diesen Verbindungen in der Regel die eine Form so stark begünstigt, daß das labile Derivat sich leicht in diese umlagert. Erst in den letzten Jahren gelang es in ganz vereinzelten Fällen, die beiden Strukturisomeren eines N-Acylpyrazols zu erhalten. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über diese Verbindungen und den Gang ihrer Umlagerungen.

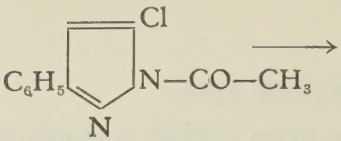


116—118°. 127—128°.

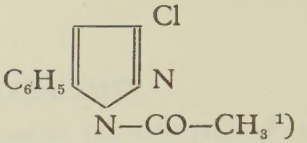


133°. 142°.

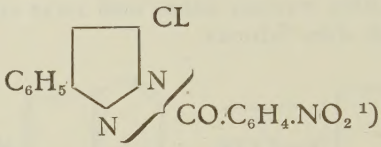
1) Literatur siehe A. 451, 282 Anm. (1927).
2) A. 453, 211, 218 (1927).
3) v. Auwers u. Daniel, J. pr. (2), 110, 243 (1925).
4) v. Auwers und Ottens, B. 58, 2072 (1925).



69—70°.



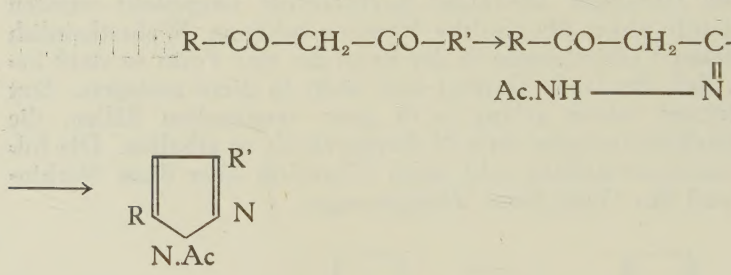
75—76°.



111—113° u. 188—189°.

Nur beim letzten Isomerenpaar, dem Nitrobenzoylderivat, ist eine Verteilung der Formeln vorläufig unmöglich; auch konnte hier bis jetzt keine Umlagerung erzwungen werden.

Theoretisch sollte es möglich sein, die Struktur von N-Acylpyrazolen auf folgendem Wege zu bestimmen: Man kondensiert ein 1,3-Diketon mit einem Acylhydrazin und führt das entstandene Hydrazon durch Abspaltung von Wasser in eine Pyrazolderivat über.



Man muß bei diesem Verfahren wissen, an welchem Carbonyl das Hydrazin angreift, auch wird vorausgesetzt, daß das Acyl im Pyrazol nicht nachträglich zum benachbarten Stickstoff übertritt.

v. Auwers und E. Cauer[2]) haben versucht, auf diese Weise die Struktur der Acylderivate des 3(5)-Methylpyrazol-5(3)-carbonsäureesters festzustellen, jedoch ohne Erfolg. Kondensierten sie nämlich freie Acetonoxalsäure mit Acylhydrazinen, so gelang es nicht, die primären Hydrazone zu fassen, sondern es entstanden sofort die N-Acylpyrazole. Umgekehrt lieferte zwar Kondensation des Acetonoxalesters mit Acylhydrazin die gewünschten Hydrazone, aus diesen konnte man aber damals mit den angewandten Mitteln kein Wasser

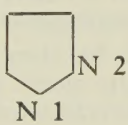
1) v. Auwers und H. Mauss, J. pr. (2) 110, 215 f. (1925).
2) J. pr. (2) 126, 146 (1930).

abspalten und vermochte somit nicht bis zu den Pyrazolen vorzudringen.

Erfolgreicher waren Versuche von v. Auwers und E. Wolter[2]), die Benzoylaceton mit o-Nitrobenzoylhydrazin kondensierten. . Sie erhielten zunächst ein Hydrazon und konnten dieses durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung in ein N-o-Nitrobenzoylpyrazol überführen. Dieser Körper erwies sich als isomer mit dem durch direkte Acylierung des Pyrazols gewonnenen Derivat. Die Frage, ob diese Methode allgemein anwendbar sei, bildete die Aufgabe der folgenden Untersuchungen.

Dabei ist im voraus noch folgendes zu bemerken: Sind, wie im oben erwähnten Fall, die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Acylverbindungen verschieden voneinander, so besteht über ihre Struktur kein Zweifel. Entsteht aber auf beiden Wegen dasselbe Acylpyrazol, dann ist seine Konstitution fraglich, denn entweder können in solchen Fällen Ringschluß und direkte Acylierung zu einem 1-Derivat geführt haben, oder das durch Ringschluß primär entstandene ist durch nachträgliche Wanderung des Acyls in eine 2-Verbindung übergegangen und darum mit dem Acylierungsprodukt identisch. In solchen Fällen muß also die Struktur des allein erhaltenen Acylderivates durch besondere Versuche festgestellt werden.

Zunächst und am eingehendsten habe ich die Abkömmlinge des Benzoylacetons und des 3(5)-Methyl-5(3)-phenylpyrazols untersucht. Die Acylhydrazine greifen bekanntlich am Carbonyl neben dem Methyl an und führen zu Hydrazonen, die sich in der Regel leicht durch Wasserabspaltung in die labilen Formen von Acylpyrazolen verwandeln lassen. Durch direkte Acylierung gewann man immer die isomeren Verbindungen. Die auf diese Weise bereits früher dargestellten Acylderivate sind alle als „2-Isomere" aufzufassen. Die Bezeichnung soll dabei, in Abweichung von der üblichen Weise, nach der man die Bezifferung, stets beim Stickstoff, der Wasserstoff oder einen Substituenten trägt, beginnen läßt, regelmäßig nach dem Schema:



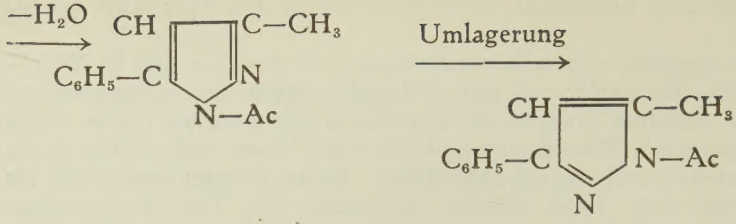
erfolgen.

Bei der Umlagerung wanderte der Rest vom 1- nach dem 2-Stickstoff.

Die Kondensationen verlaufen mit einer Ausnahme nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-CO.CH_2-CO-CH_3 & \xrightarrow{-H_2O} & C_6H_5-CO-CH_2-\underset{\displaystyle Ac.NH-\!\!-\!\!N}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \\ + & & \\ Ac.NH-\!\!-\!\!NH_2 & & \end{array}$$

2) J. pr. (2) 126, 152 (1930).



Die in allen Fällen gewonnenen Zwischenprodukte, die offenen Hydrazone, waren in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Hieraus wurde die Bildung dieser Substanzen erkannt. Entsprechend war die Alkaliumlöslichkeit eines mit Phosphoroxychlorid gewonnenen Produktes ein Zeichen dafür, daß es ein unter Wasserabspaltung entstandenes Pyrazolderivat war. Diese Probe nahm man immer zu Indentifizierung eines vollständig ringgeschlossenen Produktes vor.

Da sich im allgemeinen die Acetylgruppe als sehr locker gebunden erwiesen hatte, war die Aussicht, ein labiles 1-Derivat zu gewinnen, gering. Überraschenderweise aber gelang es, bei vorsichtigem Arbeiten ein verhältnismäßig beständiges 1-Derivat darzustellen, das erst bei höherer Temperatur im Vacuum in die stabile 2-Verbindung überging.

Der Propionylrest dagegen haftete weniger fest. Denn nach der üblichen Zersetzung des Reaktionsgemisches konnte Propionsäure nachgewiesen werden. Doch gelang immerhin die Darstellung der labilen Form, wenn auch nur in geringer Menge. Bei höherer Temperatur ließ diese sich in die stabile Verbindung umwandeln, ohne daß dabei eine Abspaltung des Säurerestes bemerkbar war.

Analoges Verhalten zeigte die Butyrylgruppe. Auch hier wurde beim Ringschluß der Rest teilweise abgespalten. Trotzdem ließ sich das stabile Isomere gewinnen, das leicht, ohne Nebenreaktionen in die andere Form umgewandelt werden konnte.

Dagegen verhielt sich das 1-Phenylacetylpyrazol ganz normal, auch bezüglich der Haftfestigkeit seines Restes.

Ganz überraschend treten bei dem 1-Carbätheroxyderivat zwei Formen auf. Leider wurde die zuerst erhaltene mit dem Schmelzpunkt 52° trotz vorsichtig mehrmals wiederholter Versuche nicht wieder erhalten. Man bekam statt ihrer immer nur ein 1-Derivat vom Schmelzpunkt 65—66°. Bei höherer Temperatur ging es in das bereits bekannte Isomere vom Schmelzpunkt 73,5—74,5° über, das sich durch direkte Acylierung darstellen läßt. Worauf die Verschiedenheit der beiden Formen des labilen Carbäthoxyderivates beruht, läßt sich nicht sagen. Es sei daran erinnert, daß auch bei anderen Pyrazolen vorläufig unerklärliche Isomerien beobachtet worden sind, beispielsweise beim 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol und dem 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol [1]).

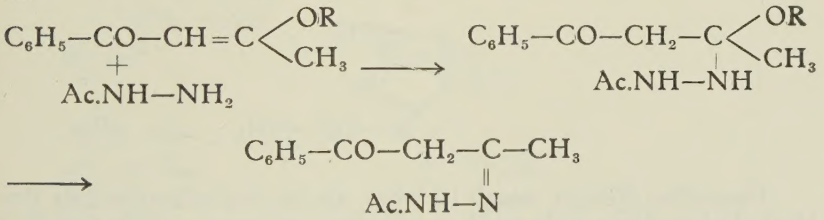
1 v. Auwers und H. Mauss, B. 59, 611 (1926).

Bei den Pyrazolen mit aromatischen Säureestern waren Abweichungen von dem bisher beschriebenen normalen Verlauf der Versuche zu bemerken. Während in der Reihe mit aliphatischen Acylresten alle aus den Hydrazonen regelmäßig labile 1-Derivate entstanden, gelang dies beim Benzoylderivat nicht. Hier erhielt man nämlich nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches eine Verbindung, die identisch war mit dem Produkt der direkten Acylierung. Bei welcher der beiden Darstellungsweisen ein anormaler Vorgang stattgefunden hatte, war zunächst eine offene Frage, zu deren Lösung besondere Versuche erforderlich waren.

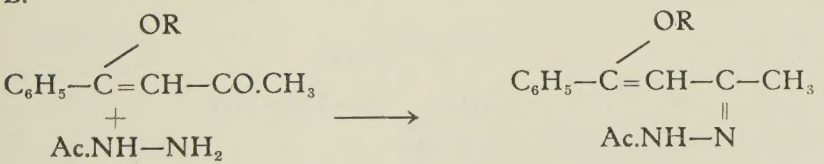
Zur Aufklärung kondensierte man Benzoylhydrazin mit O-Äthern des Benzoylacetons. Aus dem A-Äthyläther erhielt man das gleiche Hydrazon, das auch aus dem freien Benzoylaceton und Benzoylhydrazin entsteht. Beim B-Methyläther führte dagegen die Kondensation direkt zum Endprodukt, nämlich einem benzoylierten Methyl-phenyl-pyrazol. Dieser Körper war nicht identisch, sondern isomer mit der durch direkte Acylierung gewonnenen Verbindung, denn er schmolz bei 88—90° und gab gemischt mit jenem eine starke Schmelzpunktsdepression. Bei höherer Temperatur lagerte sich dieser zweite Körper in den ersteren um.

Nach früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinen auf ungesättigte Ketone [1]) darf man annehmen, daß der Angriff des Benzoylhydrazins in beiden Fällen an der sauerstoffhaltigen Gruppe neben dem Methyl erfolgt. Die primären Vorgänge lassen sich also durch folgende Formeln darstellen:

A.



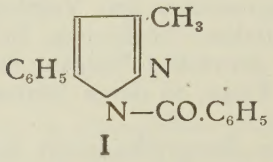
B.



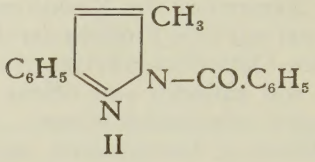
Das aus dem B-Äther hervorgehende Hydrazon spaltet sofort freiwillig Methylalkohol ab und geht dadurch in das Pyrazolderivat I. über. Das Hydrazon aus dem A-Äther ist dagegen beständig

1) v. Auwers und Hollmann, B. 59, 1285 (1926).

und wird erst durch Phosphoroxchlorid in ein Pyrazol übergeführt. Dabei muß sich dasselbe N-Derivat bilden wie im ersten Falle, doch geht es unter dem umlagernden Einfluß des Säurechlorids in das Isomere über.



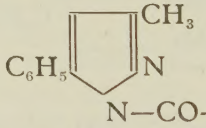
I



II

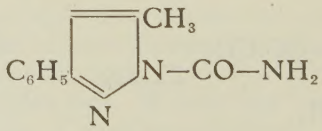
Diese unerwartete Beweglichkeit der Benzoylgruppe gab Anlaß, auch die Reste anderer aromatischer Säuren, z. B. die der verschiedenen Toluylsäuren, daraufhin zu prüfen. Aber hier ließen sich ohne Schwierigkeit, wie bei der ersten Gruppe von Versuchen, die labilen o- und m-Toluylderivate gewinnen, die verschieden von den durch direkte Acylierung gewonnenen Verbindungen waren und in diese übergeführt werden konnten. Diese Acyle verhielten sich also ganz normal. Das p-Derivat konnte dagegen nicht zum Vergleich herangezogen werden, da bei der Behandlung des Hydrazons mit Phosphoroxychlorid Zersetzung eintrat.

Wie Benzoyl erwies sich auch die Carbonamid-Gruppe zur Wanderung befähigt. Schon P o s n e r[1]) hatte durch Kondensation des Benzoylacetons mit Semicarbazid einen Körper vom Schmelzpunkt 154—156° gewonnen, der seiner Entstehung nach die Verbindung



sein sollte.

Denselben Körper erhielt ich aber, als ich das salzsaure Salz des Methyl-phenyl-pyrazols mit Kaliumisocyanat umsetzte. Da bei dieser Reaktion nach Analogien der Körper

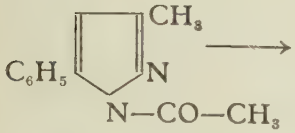


zu erwarten ist, war im ersten Fall die Carbonamidgruppe nachträglich vom N 1 nach N 2 gewandert.

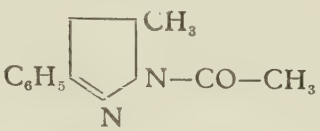
---

1) B. 34, 3983 (1901).

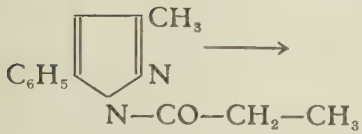
In der nachstehenden Tabelle sind die Acylderivate des 3(5)-Phenyl-5(3)-methylpyrazols und ihre Beziehungen zueinander aufgezeichnet:



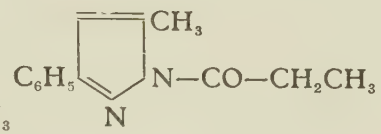
46—48°



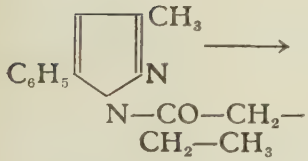
41°



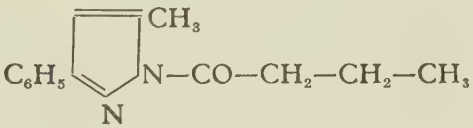
33—35°



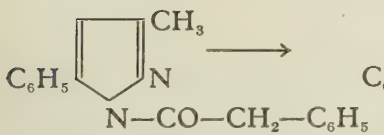
76—78°



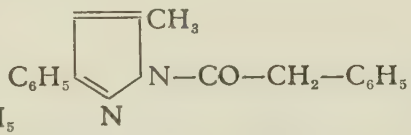
35—36°



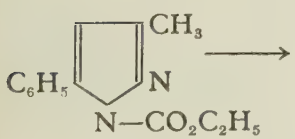
72,5—74°



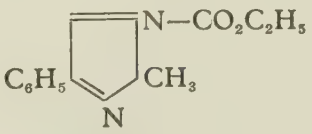
104,5—106°



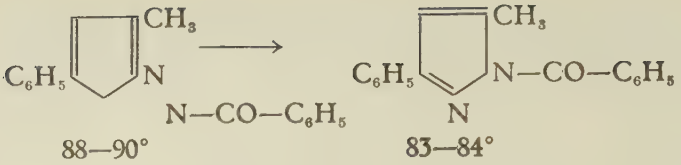
58—59,5°



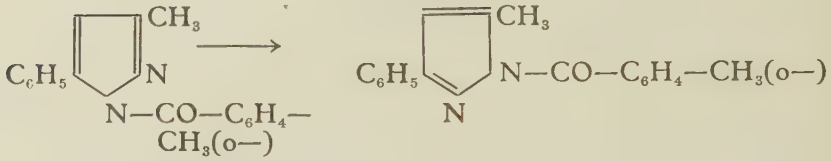
65—66°



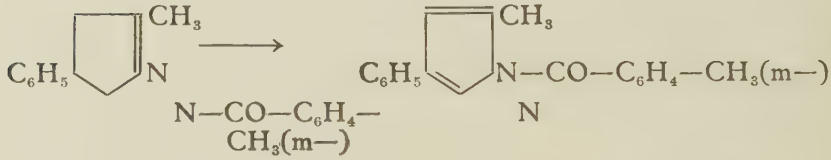
73,5—74,5°



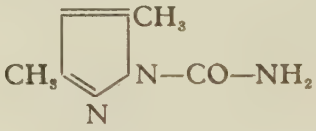
88—90° 83—84°



62—64,5° 35—37°



78—80° 54—56°



154—156°.

Derivate des Oxymethylen-acetons und des 3-(5)-Methyl-pyrazols.

Da man früher[1]) durch Kondensation des Oxymethylenacetons mit dem Chlorhydrat des Hydrazincarbonsäure-äthylesters kein N-Carbonäthyl-3(5-)Methyl-pyrazol erhalten konnte, sondern nur infolge Abspaltung des Restes das Pyrazol gewann, wurden Versuche mit dem viel stärker haftenden o-Nitrobenzoylrest angestellt. Zunächst bereitete man das stabile Isomere durch direkte Acylierung der Base in Pyridin. Dann gelang es auf dem allgemein üblichen Wege über das Hydrazon ein labiles Derivat zu fassen, das sehr beständig ist. Es ließ sich nämlich trotz längerem Erhitzen im Vacuum unter Rückfluß nicht vollständig umlagern.

1) v. Auwers und Daniel, J. pr. (2) 110, 241 (1925).

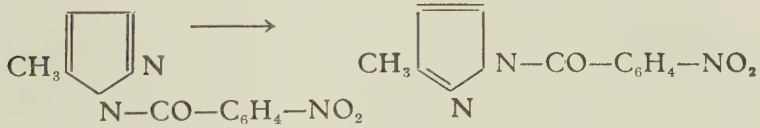
Derivate des Oxymethylen-acetophenons und des 3-(5-)Phenyl-pyrazols.

Von Interesse war es, hier das Verhalten des Benzoylderivates zu prüfen. Auch hier verlief die Kondensation nach dem angegebenen Schema. Eine Abweichung fand sich dann während des Ringschlusses. Es trat nämlich trotz sehr vorsichtiger Aufarbeitung in überraschender Weise Verharzung ein. Wiederholte Versuche hatten kein anderes Ergebnis. Aus den harzigen Produkten ließen sich keine festen Verbindungen herauskristallisieren.

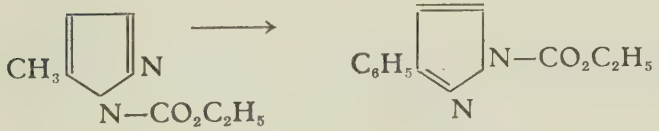
Mehr Erfolg hatte man mit den Carboxyäthyl-Derivaten. Hier traten sogar zwei Formen des labilen Isomeren auf, von denen das eine (Schmelzpunkt 37—39°) an der Luft sich von selbst in das andere (Schmelzpunkt 57—58,5°) verwandelte. Diese Erscheinung wurde erst bemerkt, als man größere Mengen der tiefer schmelzenden „1-Form" für die optische Untersuchung darstellte. Es ist daher wahrscheinlich, daß Impfkeime der nunmehr entstandenen zweiten Form des labilen Isomeren die Umwandlung herbeigeführt hatten. Die niedriger schmelzende Verbindung ließ sich leider nicht mehr gewinnen, obwohl man erneut Versuche zu Beginn eines neuen Semesters anstellte, wo man erwarten durfte, die Luft keimfrei zu haben. Eine nähere Untersuchung über das Verhältnis der beiden Stoffe zueinander konnte daher nicht stattfinden. Das stabile 2-Derivat, das ein Öl ist, wurde sowohl durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf das 3-(5)-Phenyl-pyrazol, wie durch Umlagerung des labilen Isomeren gewonnen.

Die strukturisomeren o-Nitrobenzoyl-5-phenyl-pyrazole ließen sich, wie nicht anders nach dem Vorhergegangenen zu erwarten war, nach den üblichen Methoden gewinnen. Auch konnte das 1-Derivat leicht in die stabile 2-Verbindung umgelagert werden.

Folgende Aufstellung zeigt die Isomeren der beiden eben besprochenen Gruppen und ihre Beziehungen zueinander.



130—131° 119—121°



37—39° u. 57—58,5° Kp.$_{14}$ 192°.

151—153° 106—108°.

Derivate des Aceton-oxalesters und des 5-(3)-Methyl-3(5)-carbäthoxy-pyrazols.

Bei den Acylderivaten dieser Reihe erhielt man durch Ringschluß aus den Hydrazonen jeweils eine Verbindung, die mit der durch direkte Acylierung gewonnenen identisch war. Die offenen Hydrazone waren schon bekannt [1]). Ihre Struktur ist dadurch bewiesen, daß aus dem Aceton-oxalester und des O-Äthern [2]) mit Acylhydrazinen dieselben Reaktionsprodukte entstehen. Sie entspricht der Formel:

$$CH_3—CO—CH_2—C(—CO_2C_2H_5)—Ac.NH—N$$

Frühere Ringschlußversuche hatten keinen Erfolg. Daher beging man den bekannten Weg, indem man die Hydrazone in kleinen Anteilen allmählich in eiskaltem Phosphoroxychlorid löste und in der üblichen Weise das Reaktionsgemisch zersetzte.

Zunächst versuchte man auf diese Weise die Darstellung des 1-Acetylpyrazols. Trotz der sehr vorsichtigen Aufarbeitung war der Acetylrest abgespalten und reines Pyrazol vom Schmelzpunkt 83° entstanden. Die geringe Haftfestigkeit der Acetylgruppe trat also auch hier wieder in Erscheinung.

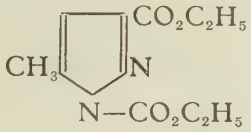
Da sich die o-Nitrobenzoylderivate als sehr widerstandsfähig erwiesen hatten, nahm man die Umsetzung des Aceton-oxalesters mit dem entsprechenden Hydrazid vor und suchte über das erhaltene Hydrazon zum labilen 1-Derivat zu gelangen. Das Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem nach üblicher Weise durch Acylierung dargestellten „stabilen" Vergleichspräparat.

Da die Ausbeuten nach beiden Verfahren schlecht waren, suchte man die Substanz auf andere Weise darzustellen. Den geeigneten Weg fand man in der Kondensation der freien Acetonoxalsäure, nach Mumm und Bergell [3]) dargestellt, mit o-Nitrobenzoylhydrazin. Sie führte zu der bekannten o-Nitrobenzoyl-3(5)-methylpyrazolcarbonsäure. Durch darauffolgende Veresterung mit äthyl-

1) v. Auwers und E. Cauer, J. pr. (2) 126, 173 (1930).
2) Claisen, B. 40, 3908 (1907).
3) B. 45, 3040 (1913).

alkoholischer Salzsäure gewann man den gewünschten Ester. Allerdings lag der Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 107°, statt bei 104—106°, jedoch erwiesen die Schmelzpunkte mit den beiden anderen Präparaten ihre Identität. Aus diesen Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß in diesem Fall das aus dem Hydrazon entstandene Acylderivat nicht labil ist, sondern die begünstigste Form darstellt, die auch bei direkter Acylierung entsteht. Der Grund dafür ist offenbar der, daß das positive Methyl den negativen Säurerest stärker anzieht als das negative Carboxäthyl.

Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch Versuche über das N-Carbäthoxyderivat. Auch erhielt man durch Ringschluß eine Verbindung, die identisch war mit der durch Erhitzen des Pyrazols mit Chlorkohlensäureester gewonnenen Substanz. Den Beweis lieferten die übereinstimmenden physikalischen Konstanten.



Art der Darstllg.	Sdp_{12}	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_{He}$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
durch Ringschl.	173°	1,172	1,491	-0,31	-0,31	+ 4%
durch Acylierg.	176°	1,171	1,492	-0,19	-0,20	+ 4%

Wie nach dem Vorstehenden zu erwarten war, wurde auch kein Isomeres des Carbonamids gefunden, denn die Umsetzung des Pyrazolchlorhydrats mit Kaliumisocyanat erbrachte die bekannte Verbindung vom Schmelzpunkt 131°, die v. Auwers und E. Cauer[1]) seinerzeit aus Aceton-oxalester und Semicarbazid gewonnen hatten. Sie ist als 3-Carbäthoxy-5-methyl-pyrazol-1-carbonamid aufzufassen.

Derivate des Acetophenon-oxalesters und des 5(3)-Phenyl-3(5)-carbäthoxypyrazols.

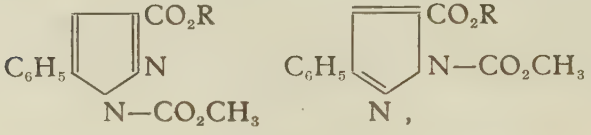
Zuletzt wurden noch die Isomerieverhältnisse der Acylderivate des Phenyl-carbäthoxypyrazols untersucht. Bei der Kondensation des Acetophenon-oxalesters mit Acetylhydrazin entstand ein Produkt von zweifelhafter Beschaffenheit, denn es bildete eine zähe

1) J. pr. (2) 126, 163 (1930).

gelbe Masse, die sich nicht in den kristallisierten Zustand überführen ließ. Da überdies bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid der Essigsäurerest abgespalten wurde, sah man von weiteren Versuchen mit dieser Substanz ab. Durch direkte Acetylierung des Pyrazols wurde dagegen ein reines Acetylderivat gewonnen.

Ähnliche Erfahrungen machte man bei Versuchen, strukturisomere Benzoylverbindungen darzustellen.

Dagegen hatte die Umsetzung des Acetophenon-oxalesters mit dem Hydrazincarbonsäuremethylester Erfolg, denn man erhielt ein gut definiertes Hydrazon und aus ihm ein Pyrazol-N-carbonsäureester. Zu derselben Verbindung gelangte man, als man den Phenylpyrazol-carbonsäureester mit Chlorameisensäure-methylester kochte. Ob der Körper der Formel I oder II entspricht,



I II

läßt sich nicht ohne weiteres sagen, da es fraglich ist, ob das umfangreichere Phenyl oder die stärker negative Carboxalkylgruppe den Acylrest mehr abstößt. Die folgenden Ergebnisse der optischen Untersuchung in Methylnaphtalin lassen keine sicheren Schlußfolgerungen zu.

Gemisch: $d_4^{20,1} = 1{,}0377.$
$n_\alpha = 1{,}60385$, $n_{He} = 1{,}61253$, $n_\beta = 1{,}63319$
Methylnaphtalin: $d_4^{20,1} = 1{,}0205$
$n_\alpha = 1{,}60863$, $n_{He} = 1{,}61738$, $n_\beta = 1{,}63868.$
9,71% Pyrazol-N-carbonsäureester;
90,29% Methylnaphtalin.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2$	69,18	69,67	1,60
Gef.	71,14	71,99	2,30
EM	+ 1,96	+ 2,32	+ 0,70
EΣ	+ 0,72	+ 0,85	+ 44%

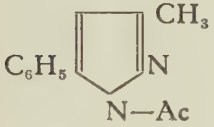
Eine Klärung zur Frage der Konstitution des Pyrazol-N-carbonsäureesters hoffte man mit Hilfe der Viktor Meyer'schen Esterifizie-

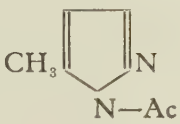
rungsregel herbeiführen zu können. Eine N-Carbmethyoxy-3,5-phenyl-pyrazolcarbonsäure mußte sich nämlich nach Einführung eines Substituenten wie Brom in die 4-Stellung verestern lassen, wenn der Acylrest am Stickstoff neben dem Phenyl stand, während eine Nichtveresterung für Formel II sprach. Die Versuche scheiterten aber schon daran, daß sich die 4-Brom-3,5-phenyl-pyrazolcarbonsäure nicht acylieren ließ, trotz mehrtägigem Erhitzen der Komponenten in der Bombe auf 130°.

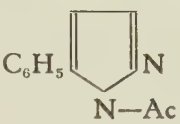
Auch der umgekehrte Weg, die 3,5-Phenyl-pyrazolcarbonsäure nach der Acylierung zu bromieren, war erfolglos, da sich die Phenyl-pyrazolcarbonsäure mit Chlorameisenester nicht umsetzte.

Nach den im Vorstehenden besprochenen Versuchen kommen den untersuchten Acylverbindungen folgende Formeln zu:

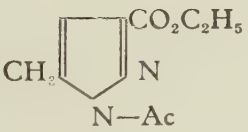
labile Formen







stabile Formen



Unentschieden bleibt die Formulierung der Acylderivate des 3,5-Phenyl-pyrazol-N-carbonsäureesters.

Aus den Formelreihen geht hervor, daß bei Anwesenheit nur eines Kernsubstituenten der Säurerest die Neigung hat, sich an das von ihm entfernte N-Atom zu begeben. Jedoch ist diese Tendenz verschieden stark ausgeprägt. Die Unterschiede in der Beständigkeit der Acylderivate des 3(5)-Methyl-pyrazols sind so gering, daß eine vollständige Umlagerung des labilen Isomeren nicht gelang. Dagegen wandert in den Derivaten des 3(5)-Phenylpyrazols der Säurerest mit großer Leichtigkeit aus der Nachbarschaft des negativen Phenyls weg. Es bestimmen somit anscheinend zwei Faktoren die relative Beständigkeit dieser isomeren Substanzen:

ein sterischer, der auf möglichst gleichförmige Verteilung der Masse hinwirkt und ein chemischer, der auf den bekannten Beziehungen zwischen positiven und negativen Atomgruppen beruht.

Dieser zweite Faktor dürfte nach den Beobachtungen an den disubstituierten Pyrazolen, den 3,5-Methyl-phenyl- und den 3,5-Methyl-carbäthoxypyrazol-Derivaten der stärkere sein.

Die gesammelten Erfahrungen erlauben nunmehr in vielen Fällen, die Struktur eines unter bestimmten Bedingungen hergestellten Acylpyrazols mit genügender Sicherheit vorauszusagen, jedoch nicht in allen, wie das Beispiel der Abkömmlinge des 3,5-Phenyl-pyrazolcarbonsäureesters lehrt.

Vergleicht man Acylderivate ein- und desselben Pyrazols miteinander, so erkennt man, daß ihr Verhalten noch von einem dritten Faktor beeinflußt wird, nämlich von der Haftfestigkeit der verschiedenen Säurereste. Meine Beobachtungen hierüber stimmen zum Teil mit früheren Befunden überein; so erwiesen sich beispielsweise erneut die Carbonamid-Gruppe als locker, das o-Nitrobenzoyl als fest gebunden. Daneben ergaben sich jedoch mancherlei auffallende Widersprüche. Besonders überraschend erscheint, daß beim Methyl-phenyl-pyrazol das Acetyl im Vergleich zu den Resten der homologen Säuren recht fest haftet, das Benzoyl dagegen eine unerwartet große Wanderlust zeigt, die bei den verwandten Toluylsäuren, wenigstens bei dem ortho- und dem meta-Derivat, nicht wiederkehrt.

Gründe für diese Unterschiede lassen sich vorläufig nicht angeben; auch hier ist, wie so oft auf dem Gebiete der organischen Chemie, die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen so groß, daß sich die letzten Ursachen nicht erfassen lassen und man zufrieden sein muß, wenn sich aus der Menge der Beobachtungen wenigstens einige empirische Regeln herausschälen lassen.

PRAKTISCHER TEIL.

Zur Vermeidung von Wiederholungen seien zunächst einige Worte über die allgemeinen Arbeitsweisen vorausgeschickt.

Die Acylierung nahm man in den meisten Fällen in Pyridin vor, indem man das Gemisch von Pyridin, Pyrazol und Säurechlorid erst eine Stunde unter Eiskühlung und dann eine weitere bei Zimmertemperatur stehen ließ. Dagegen acylierte man mit Chlorameisensäureäthyl- und methylester durch einfaches Erhitzen unter Rückfluß bis zum Aufhören der anfangs lebhaften Salzsäureentwicklung.

Der Aufbau der Hydrazone wurde stets nach dem gleichen Schema durchgeführt, indem man die konzentriert alkoholische Lösung des Benzoylacetons ($^1/_{50}$ Mol) mit der ebenfalls konzentriert alkoholischen Lösung des Säurehydrazids ($^1/_{50}$ Mol) zusammen etwa drei bis vier Stunden bei 40—50° stehen ließ. Wo das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten der Lösung sich nicht ausschied, wurde es durch Einengen isoliert.

Hinsichtlich der Darstellung der angewandten Säurehydrazide sei auf die im folgenden angegebene Originalliteratur verwiesen.

$NH_2.NH.CO.CH_3$, Schäfer und Schwan, J. pr. (2) 51, 185 (1895).

$NH_2.NH.CO.CH_2.CH_3$, Curtius und Hille, J. pr (2) 64, 404 (1901).

$NH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, Stollé, J. pr. (2) 69, 486 (1904).

$NH_2.NH.CO_2C_2H_5$, Diels, B. 47, 2183 (1915).

$NH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_5$, Curtius und Boetzelen, Dissertation E. Boetzelen, Heidelberg, 1898.

$NH_2.NH.CO.C_6H_5$, Curtius, B. 23, 3028 (1890).

$NH_2.NH.CO.C_6H_4.CH_3$(o—), Stollé und Stevens, J. pr. (2) 69, 368 (1904).

$NH_2.NH.CO.C_6H_4.CH_3$(m—), Stollé und Stevens, J. pr. (2) 69, 369 (1904).

$NH_2.NH.CO.C_6H_4.CH_3$(p—), Stollé und Stevens, J. pr. (2) 69, 369 (1904).

$NH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2$(o—). Trachmann, J. pr. (2), 51, 168 (1895).

$NH_2.NH.CO.OCH_3$, Diels, B. 47, 2187 (1915).

Die Überführung der Hydrazone in die Acylpyrazole geschah in der Weise, daß man die vollkommen trockene Substanz in der Kälte der etwa zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid allmählich zusetzte und die Lösung einen Tag bei 0° stehen ließ. Dann wurde vorsichtig über fein zerteiltem Eis zersetzt, wobei sich das Acylpyrazol in den meisten Fällen fast schmelzpunktrein ausschied. Zur Umwandlung der 1-Acylpyrazole in die isomeren 2-Derivate ließ man die Verbindungen 15—20 Minuten unter vermindertem Druck sieden und destillierte dann über.

Derivate des Benzoylacetons und des 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazols.

Das Pyrazol wurde nach der Vorschrift von Sjollema[1]) dargestellt, indem man äquimolekulare Mengen von Benzoylaceton und Hydrazinhydrat zusammengab. Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkristallisiert; der Schmelzpunkt des reinen Körpers lag, in Einklang mit den Angaben von v. Auwers und Stuhlmann[2]), bei 127°.

---

1) A. 279, 248 (1894).
2) B. 59, 1048 (1926).

Acethylhydrazon des Benzoylacetons.

Aus Alkohol kristallisiert es in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 117—119°; leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Benzol, unlöslich in Benzin. Der Körper wurde gereinigt durch vorsichtiges Ausspritzen mit Petroläther aus einer benzolischen Lösung.

0,1652 g Sbst. — 18,7 ccm N (739 mm, 14°).
$C_{12}H_{14}O_2N_2$ Ber. N = 12,9%; Gef. N = 12,9%.

1-Acetyl-3-methyl-5-phenylpyrazol (1-Acetylderivat).

Das Pyrazol ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 46—48°. Die Ausbeute war quantitativ.

0,1094 g Sbst. — 13,6 ccm N (746 mm, 14°).
$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N = 14,0%; Gef. N = 14,3%.

1-Acetyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Acetylderivat).

Der Schmelzpunkt wurde bei 41° gefunden, wie ihn auch v. Auwers und Stuhlmann[1]) angaben, während Sjollema 43° angibt.

Ein Gemisch mit dem 1-Derivat vom Schmelzpunkt 46—48° zerfloß schon bei Zimmertemperatur.

Zur Umlagerung ließ man das 1-Derivat 15 Minuten im Vakuum sieden. Das Produkt ging dann unter 11 mm Druck bei 158—160° über und schmolz bei 36—38°. Die Mischprobe ergab die Identität mit dem 2-Derivat vom Schmelzpunkt 41°.

Propionylhydrazon des Benzoylacetons.

Das Hydrazon löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und ist außer in Benzin, in den übrigen Solventien leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 86—88°. Es kristallisiert aus Benzin in kleinen Nädelchen. Die Ausbeute betrug 4,1 g = 88,15% der Theorie. Angewandt wurden 3,24 g Benzoylaceton.

0,0988 g Sbst. — 10,4 ccm N (745 mm, 16°).
0,0907 g Sbst. — 9,8 ccm N (744 mm, 15°).
$C_{13}H_{16}O_2N_2$. Ber. N = 12,1%; Gef. N = 12,4%, N = 12,0%.

1-Propionyl-3-methyl-5-penyl-pyrazol (1-Propionyl-Derivat).

Beim Zersetzen der Lösung in Phosphoroxychlorid durch fein verteiltes Eis war ein starker Geruch nach Propionsäure zu bemerken. Daher wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure und Natronlauge gut durchgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem

1) B. 59, 1048 (1926).

Verdunsten des Äthers blieb ein bei 33—35° schmelzendes kristallinisches Produkt in mäßiger Ausbeute zurück. Es war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Prismen vom Schmelzpunkt 33—35°.

0,0979 g Sbst. — 11,45 ccm N (747 mm, 15°).

$C_{13}H_{14}ON_2$ Ber. N = 13,1%; Gef. N = 13,1%.

1-Propionyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol.
(2-Propionylderivat.)

Kleine Nädelchen aus Alkohol vom Schmelzpunkt 76—78°. Leicht löslich in Benzin und Benzol, schwer in Äthyl- und Methylalkohol.

0,0991 g Sbst. — 11,4 ccm N (744 mm, 15°).

$C_{13}H_{14}ON_2$ Ber. N = 13,1%; Gef. N = 13,1%.

Das durch Umlagerung des 1-Derivates gewonnene Produkt schmolz bei 73—75° und hielt die Mischprobe aus.

Butyrylhydrazon des Benzoylacetons.

Aus verdünntem Alkohol kristallisierte das Hydrazon in langen Prismen. In den üblichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Schmelzpunkt liegt bei 60,5—63°. Die Ausbeute betrug 80,9% der Theorie. Angewandt 3,24 g Benzoylaceton.

0,1113 g Sbst. — 11,2 ccm N (754 mm, 15°).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Ber. N = 11,5%; Gef. N = 11,5%.

1-Butyryl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol
(1-Butyrylderivat).

Feine, lange Spieße vom Schmelzpunkt 35—36° aus Benzin. Mittlere Ausbeute. Das Produkt ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Benzol und Benzin.

0,1229 g Sbst. — 13,3 ccm N (747 mm, 16°).

$C_{14}H_{14}ON_2$ Ber. N = 12,4%; Gef. N 12,3%.

1-Butyryl-3-penyl-5-methyl-pyrazol.
(2-Butyrylderivat).

Das anfangs bei 67—69° schmelzende Produkt hatte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 72,5—74°. Feine Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Benzol und Benzin, schwer und in Äthyl- und Methylalkohol.

0,0806 g Sbst. — 9,0 ccm N (744 mm, 18°).
$C_{14}H_{14}ON_2$ Ber. N = 12,4%; Gef. N = 12,6%.

Zur Umlagerung ließ man das 1-Derivat 20 Minuten unter Rückfluß im Vacuum sieden und destillierte dann. Unter 10 mm Druck ging bei 150—152° ein klares Öl über, das schon im Rohr erstarrte. Mit dem 2-Derivat gab die Substanz keine Depression.

Phenylacetylhydrazon des Benzoylacetons.

Das fast rein abgeschiedene Hydrazon zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 94—96°. Es ist leicht löslich in Methylalkohol und Benzin. Kleine Prismen aus Alkohol. Die Ausbeute betrug 4 g = 68% der Theorie.

0,1013 g Sbst. —8,45 ccm N (744 mm, 10°).
$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N = 9,6%; Gef. N = 9,6%.

1-Phenylacetyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. (1-Phenylacetylderivat.)

Aus 3 g Hydrazon erhielt man 2,4 g Pyrazol vom Schmelzpunkt 104,5—106°. Es kristallisiert in kleinen Nädelchen aus Methylalkohol. Die Ausbeute betrug 2,4 g = 85% der Theorie.

0,1309 g Sbst. — 11,8 ccm N (745 mm, 17°).
$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,3%.

1-Phenylacetyl-3-penyl-5-methyl-pyrazol (2-Phenylacetylderivat).

Ein Molg. Pyrazol und $1^1/_{10}$ Molg. Phenylacetylchlorid wurden im Ölbad unter Feuchtigkeitsausschluß bis zum Aufhören der starken Salzsäureentwicklung auf 165—175° erhitzt, was ungefähr $1^3/_4$ Stunden dauerte. Man nahm das Produkt in Äther auf, schüttelte mit Natronlauge und Salzsäure durch, wusch mit Wasser und verdunstete darauf den Äther. Einmal aus Alkohol umkristallisiert schmolz die Substanz konstant bei 58—59,5°. Sie ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0638 g Sbst. — 5,9 ccm N (742 mm, 16°).
$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,5%.

Nach 20 Minuten langem Sieden im Vacuum destillierte man das aus dem 1-Derivat durch Umlagerung entstandene Produkt. Unter 11 mm Druck ging es bei 178—180° als klares Öl über und erstarrte beim Impfen mit der Verbindung vom Schmelzpunkt 58—59,5°. Die Mischprobe mit dem 2-Derivat zeigte keine Depression.

Carbäthoxyhydrazon des Benzoylacetons.

Lange Spieße aus Alkohol. Der Körper ist leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Benzin. Umkristallisiert wurde aus Benzin. Schmelzpunkt: 104—106°.

0,1018 g Sbst. — 0,2336 g CO_2; 0,0600 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3N_3$ Ber. C = 62,8%; H = 6,5%. Gef. C = 62,6%; H = 6,6%.

1-Carbäthoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. (1-Carbäthoxyderivat.)

Aus Benzin umkristallisiert, schmolz der Körper bei 65—66°. Er war unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Benzin. Die Ausbeute betrug nach dem Umkristallisieren 72% der Theorie.

0,1051 g Sbst. — 11,42 ccm N (742 mm, 16°).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Ber. N = 12,2%; Gef. N = 12,3%.

Nach der Umlagerung ging bei 193° unter 10 mm Druck ein farbloses Öl über, das bald erstarrte und bei 70—72,5° schmolz. Es gab keine Depression mit dem direkt dargestellten, bekannten 1-Carbäthoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 72—73,5°.

Benzoylhydrazon des Benzoylacetons.

Der Körper wurde dreimal aus Benzin (Sdp. 80—90°) umkristallisiert. Nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 130—132°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol und Methylalkohol, in Natronlauge löslich mit gelber Farbe.

0,1017 g Sbst. — 0,2727 g CO_2; 0,0473 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ Ber. C = 72,8%; H = 5,7%. Gef. C = 73,1%; H = 5,2%.

Darstellung aus den Äthern des Benzoylacetons.

Der A-Äthyläther des Benzoylacetons wurde nach Claisen[1]) dargestellt. Ebenso geschah die Darstellung des A-Methyläthers nach einer Vorschrift von Weygand[2]). Bei beiden Verfahren wurden die angegebenen Ausbeuten erhalten.

Die optische Untersuchung des A-Äthyläthers des Benzoylacetons ergab folgende Werte:

$$d_4^{17,3°} = 1{,}0511$$

$n_\alpha = 1{,}55207$ $\quad n_{He} = 1{,}55913$ $\quad n_\beta = 1{,}57778$ bei 17,8°.

---

1) B. 40, 3909 (1907).
2) B. 58, 1479 (1925).

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O'O''F_4$	54,82	55,20	1.24
Gef.	57,59	58,40	2,21
EM	+ 2,97	+ 3,20	+ 0,97
EΣ	+ 1,56	+ 1,68	+ 78%

Beide Äther wurden in der üblichen Weise mit Benzoylhydrazin umgesetzt. Die Reaktionsprodukte fielen rein aus und schmolzen bei 130—132°. Die Ausbeute war quantitativ. Mischschmelzpunkte bewiesen die Identität mit dem Benzoylhydrazon des Benzoylacetons.

1-Benzoyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol.
(1-Benzoylderivat).

Nach der Angabe von Weygand[1]) gewann man den B-Methyläther des Benzoylacetons in der angegebenen Ausbeute, indem man Phenylacetylen (5 g) mit einer Lösung von 0,03 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzte. Siedepunkt 142—143° unter 11 mm Druck. Die Prüfung des Äthers auf Reinheit geschah nach Claisen[2]).

$$d_4^{16{,}2°} = 1{,}0789$$

$n_\alpha = 1{,}55922$ $n_{He} = 1{,}56579$ $n_\beta = 1{,}58214$ bei 15,9°.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O'O''F_4$	50,52	50,58	1.17
Gef.	52,66	53,17	1,77
EM	+ 2,44	+ 2,59	+ 0,60
EΣ	+ 1,39	+ 1,47	+ 51%

0,52 g B-Methyläther wurden mit absolutem Alkohol verdünnt und mit der konzentriert alkoholischen Lösung von 0,25 g Benzoylhydrazin versetzt. Man ließ längere Zeit bei 40—50° stehen. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Alkohols im Vacuum schied sich ein bei 83—85° schmelzendes Produkt in Rhomboedern aus. Es war nicht in Natronlauge löslich, dagegen in Äthyl- und Methylalkohol,

1) B. 58, 1478 (1925).
2) B. 59, 147 (1926).

schwerer in Benzin. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin konstant bei 88—90°. Die Ausbeute war mäßig. Ein Gemisch mit dem nach v. Auwers und Stuhlmann[1]) dargestellten Benzoyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol schmolz bei 63—68°.

3,710 mg Sbst. — 10,630 mg CO_2; 1,945 mg H_2O.

3,290 mg Sbst. — 0,3116 ccm N (718 mm, 22°).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. C = 77,8; H = 5,4; N = 10,7;
Gef. C = 78,1; H = 5,9; N = 10,4.

Die Umlagerung geschah im Vacuum, indem man die Verbindung 15 Minuten unter 14 mm Druck auf 120—170° erhitzte. Wegen der geringen Menge destillierte man die Substanz nicht über, sondern nahm sie in Äther auf und preßte nach dem Verdunsten desselben den Rückstand auf Ton ab. Das Produkt schmolz unscharf bei 70°. Als ein Gemisch mit dem ursprünglichen Körper in ein Bad von 50—60° eingetaucht wurde, schmolz es sofort zusammen. Dagegen zeigte die Mischprobe mit dem 1-Benzoyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazol einen Schmelzpunkt von 70—80°. Nach dem Umkristallisieren schmolz das Umlagerungsprodukt bei 77°.

o-Toluylhydrazon des Benzoylacetons.

Der Körper wurde dreimal aus Benzin umkristallisiert und schmolz konstant bei 113—115°. Er war leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Benzol, schwerer in Benzin. Monokline Prismen aus Alkohol.

0,1275 g Sbst. — 10,75 ccm N (745 mm, 17°).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N = 9,5%; Gef. N = 9,6%.

1-o-Toluyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. (1-o-Toluylderivat).

Das Produkt schmolz aus Benzin umkristallisiert bei 62—64,5°. Prismen aus Benzin. Es war leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol sowie in Benzol, weniger in Benzin.

0,1161 g Sbst. — 10,5 ccm N (744 mm, 21°).

$C_{18}H_{15}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,0%.

1-o-Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol. (2-o-Toluylderivat).

Nadelförmige Kristalle aus Petroläther. Der konstante Schmelzpunkt war bei 35—37°. Leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

0,1258 g Sbst. — 11,4 ccm N (744 mm, 21°).

$C_{18}H_{15}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,0%.

1) B. 59, 1048 (1926).

Das Umlagerungsprodukt vom 1-Derivat schmolz bei 33—36° und gab keine Depression mit dem Körper vom Schmelzpunkt 35—37°.

m-Toluylhydrazon des Benzoylacetons.

Der konstante Schmelzpunkt wurde nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 110—112° gefunden. Das Hydrazon war in Natronlauge mit gelber Farbe löslich, in Alkohol und Methylalkohol leichtlöslich, schwer in Benzol, kaum in Benzin.

0,1013 g Sbst. — 8,7 ccm N (745 mm, 20°).

$C_{18}H_{17}O_2N_2$ Ber. N = 9,5%; Gef. N = 9,6%.

1-m-Toluyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. (1-m-Toluylderivat).

Es kristallisiert aus Benzin in Nadeln. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, mäßig in Benzin. Schmelzpunkt 78—80°.

0,1205 g Sbst. — 11,0 ccm N (744 mm, 21°).

$C_{18}H_{15}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,1%.

Zur Umlagerung ließ man 0,5 g des labilen Produktes vom Schmelzpunkt 78—79° eine Viertelstunde unter Rückfluß sieden und destillierte dann. Bei 11 mm Druck ging bei 224—226° ein wasserhelles, lichtbrechendes Öl über, das beim Impfen mit dem 2-Derivat vom Schmelzpunkt 54—56° erstarrte. Die Mischprobe mit dem stabilen Produkt zeigte keine Depression.

1-m-Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol. (2-m-Toluylderivat).

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol war der konstante Schmelzpunkt 54—56°. Der Körper ist mäßig löslich in Methylalkohol und kristallisiert daraus in kleinen Nadeln in guter Ausbeute.

0,1106 g Sbst. — 10,1 ccm N (742 mm, 21°).

$C_{18}H_{15}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,1%.

p-Toluylhydrazon des Benzoylacetons.

Das Hydrazon war in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Es war leicht löslich in Äthylalkohol, schwerer in Methylalkohol und sehr schwer in Benzol. Der konstante Schmelzpunkt war nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 148—150°. Kleine Nädelchen aus Methylalkohol.

0,1032 g Sbst. — 9,02 ccm (745 mm, 20°).

$C_{18}H_{17}O_2N_2$ Ber. N = 9,5%; Gef. N = 9,8%.

Beim Ringschluß des Hydrazons trat Zersetzung ein.

1-p-Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol. (2-p-Toluylderivat).

Die Verbindung kristallisierte aus Methylalkohol in kleinen Nädelchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methylalkohol. Schmelzpunkt 68—70°.

0,1190 g Sbst. — 10,9 ccm N (744 mm, 22°).

$C_{18}H_{15}ON_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,1%.

5-Methyl-3-phenyl-pyrazol-1-carbonamid.

In die absolut ätherische Lösung von 1,5 g 3,5-Methyl-phenylpyrazol leitete man trockenes Salzsäuregas. 1,5 g des ausgeschiedenen Chlorhydrats löste man in kaltem Eisessig, gab portionsweise die berechnete Menge Kaliumcyanat zu und ließ dann einen Tag stehen. Von nicht umgesetztem Kaliumcyanat wurde abfiltriert und das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen. Es schied sich ein kristallines Produkt aus, das man mit Benzol verrieb, und nach dem Filtrieren mit Petroläther vorsichtig ausspritzte. Das erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 154—156° gab mit dem nach Posner[1]) durch Kondensation von Benzoylaceton und Semicarbazidchlorhydrat dargestellten Carbonamid keine Depression.

Acylderivate des Aceton-oxalesters und des 5-Methyl-3-carbäthoxy-pyrazols.

Zur Darstellung der Hydrazone nach v. Auwers und E. Cauer[2]) benötigte man den Aceton-oxalester, den man nach Knorr[3]) darstellte und im Vacuum rektifizierte.

Den 5-Methyl-3-pyrazolcarbonsäure-äthylester erhielt man gleichfalls nach Knorr[4]) in guter Ausbeute.

1-o-Nitrobenzoyl-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure-äthylester.

2 g des Hydrazons vom Schmelzpunkt 198,5—199,5° [2]) löste man wie üblich in 20 ccm eiskaltem Phosphoroxychlorid und überließ es mehrere Tage sich selbst bei Zimmertemperatur. Dann destillierte man das überschüssige Phosphoroxychlorid im Vacuum bei niederer Temperatur ab, zersetzte den Rückstand durch fein verteiltes Eis und verrieb das etwas schmierige Produkt mit wenig eiskaltem Alkohol. Die nunmehr kristalline Substanz zeigte nach dreimaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 104—106°. Die Ausbeute war schlecht.

---

1) B. 34, 3983 (1901).
2) J. pr. (2) 126, 165 (1930).
3) B. 20, 2189 (1887).
4) A. 279, 217 (1894).

Als man das Pyrazol in Pyridin mit Nitrobenzoylchlorid behandelte, kam man zu dem gleichen Körper, was auch der Mischschmelzpunkt bewies.

Die freie Aceton-oxalsäure stellte man nach der Vorschrift von Mumm und Bergell[1]) dar, die o-Nitrobenzoyl-5-methyl-3-pyrazolcarbonsäure nach v. Auwers und E. Cauer[2]).

Zur Veresterung erhitzte man die Pyrazolcarbonsäure eine Viertelstunde mit 3%iger äthylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß. Nach dem Erkalten goß man in Wasser. Es schied sich ein weißer, voluminöser Niederschlag vom Schmelzpunkt 107° in quantitativer Ausbeute ab. Der Körper hielt die Mischprobe mit dem vom Schmelzpunkt 104—106° aus. Beim Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther blieb der Schmelzpunkt bei 107° konstant. Der Körper ist im allgemeinen leicht löslich, jedoch sehr schwer in Benzin.

0,1501 g Sbst. — 18,4 ccm N (738 mm, 13°).

$C_{14}H_{13}O_5N_3$ Ber. N = 13,9%; Gef. N = 14,0%.

1-Carbäthoxy-5-methyl-3-carbäthoxypyrazol.

1,4 g 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester vom Schmelzpunkt 82—83° erhitzte man mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester, bis die anfangs starke Salzsäureentwicklung aufhörte, destillierte den nicht umgesetzten Chlorkohlensäureester im Vacuum ab und rektifizierte das zurückbleibende Öl. Unter 13 mm Druck ging bei 178—179° der N-Carbonsäureester als wasserhelles Öl über.

0,1720 g Sbst. — 18,4 ccm N (745 mm, 15°).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ Ber. N = 12,4%; Gef. N = 12,5%.

Die optische Untersuchung lieferte folgende Werte:

$$d_4^{19,2°} = 1,709$$

$n_\alpha = 1,48876$ $n_{He} = 1,49243$ $n_\beta = 1,50191$ bei 19,8°.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2O''N-N=CN-CO_2RF_2$	55,73	56,08	1,27
Gef.	56,15	56,53	1,22
EM	-0,42	-0,45	+0,05
EΣ	-0,19	-0,20	+4%

Das Carbäthoxyhydrazon des Aceton-oxalesters[3]) wurde analog dem o-Nitrobenzoylhydrazon zum Ringschluß angesetzt. Die Auf-

1) B. 45, 3040 (1913).
2) J. pr. (2) 126, 162 (1930).
3) v. Auwers und Cauer, J. pr. (2) 126, 173 (1930).

arbeitung geschah in derselben Weise, nur nahm man das ölige Produkt in Äther auf und rektifizierte es nach dem Waschen und Trocknen. Kp $_{11}$: 171—172°.

Analyse und Optik zeigten, daß der Körper identisch war mit dem auf direktem Weg dargestellten Präparat.

0,1911 g Sbst. — 21,2 ccm N (735 mm, 16°).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ Ber. N = 12,4%; Gef. N = 12,6%.

$$d_4^{18,9°} = 1,738$$

$n_\alpha = 1,4876$ $n_{He} = 1,49158$ $n_\beta = 1,50082$ bei 18,3°.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2^{<}O_2^{>}N{-}N{=}C_N{-}CO_2R_{F_2}$	56,15	56,53	1,22
Gef.	55,53	55,93	1,28
EM	-0,62	-0,61	+0,06
EΣ	-0,27	-0,27	+ 5%

1-Carbonamid-5-methyl-3-carbäthoxy-pyrazol.

Das Carbonamid wurde in analoger Weise wie das des 5-Phenyl-3-methylpyrazols dargestellt. Einmal aus Toluol umkristallisiert, schmolz es bei 131° und hielt die Mischprobe mit einem nach v. Auwers und E. Cauer[1]) dargestellten Vergleichspräparat aus.

Derivate des Oxymethylenacetons und des 3-(5)-Methylpyrazols.

Zur Darstellung des Oxymethylenacetonnatriums ließ man auf 12 g Natrium (ca. ½ Mol) in Drahtform in 250 ccm absoluten Äther unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln ein Gemisch von 29 g Aceton (½ Mol) und 38 g Ameisensäureester (ca. ½ Mol) tropfen. Nach 12stündigem Stehen wurde scharf abgesaugt und das Salz im Exsikkator auf Ton getrocknet.

Das 3-(5)-Methyl-pyrazol stellte man nach Knorr[2]) her.

o-Nitrobenzoylhydrazon des Oxymethylenacetons.

2,29 g Oxymethylenaceton-natrium in konzentriert wässriger Lösung versetzte man unter Eiskühlung mit 2 g Eisessig und gab dann 3,0 g o-Nitrobenzoylhydrazin in konzentriert wässrig-alkoholischer Lösung hinzu. Nach einigem Stehen schied sich ein bei 132—134° schmelzendes Produkt aus, das sich in Natronlauge mit gelbroter

1) J. pr. (2) 126, 163 (1930).
2) A. 279, 217 (1894).

Farbe löste. Einmal aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz es konstant bei 138—140°. Derbe Kristalle aus Methylalkohol. Ausbeute: 2,5 g. Das Hydrazon ist in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich, sonst leicht löslich.

0,1066 g Sbst. — 15,9 ccm N (747 mm, 18°).

$C_{11}H_{11}O_4N_3$ Ber. N = 16,9%; Gef. N = 16,9%.

1-o-Nitrobenzoyl-5-methyl-pyrazol. (1-Nitrobenzoylderivat).

Das Pyrazol hat die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Hydrazon. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—131°. Derbe Kristalle aus Methylalkohol. Angewandt: 2 g Hydrazon, erhalten: 1,5 g 1-Derivat. Die Ausbeute betrug also 81% der Theorie.

0,1014 g Sbst. — 16,2 ccm N (744 mm, 17°).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N = 18,3%; Gef. N = 18,1%.

1-o-Nitrobenzoyl-3-methyl-pyrazol. (2-o-Nitrozenzoylderivat).

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim 1-Derivat.

Schmelzpunkt 119—121°.

0,1099 g Sbst. — 17,6 ccm N (750 mm, 18°).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N = 18,3%; Gef. N = 18,2%.

Umlagerungsversuche.

Das labile Produkt läßt sich nur sehr schwer umlagern. Nach 1½ stundenlangem Siedenlassen unter Rückfluß im Vacuum war die Umlagerung noch nicht vollständig. Das erstarrte Destillat hatte einen Schmelzpunkt von 96—98°.

Als man die Verbindung vom Schmelzpunkt 130—131° im Schwefelsäurebad auf 205° ½ Stunde erhitzte, erhielt man ebenfalls ein Produkt vom Schmelzpunkt 96—98°. Auf einer Zersetzung beruht das Sinken des Schmelzpunktes nicht, vielmehr lag nach dem Analysenbefund ein Gemisch beider Isomeren vor.

0,1489 g Sbst. — 23,1 ccm N (761 mm, 15°).

$C_{11}H_9O_3N_3$ NBer. N = 18,3%; Gef. N = 18,1%.

Derivate des Oxymethylen-acetophenons und des 3-5-Phenyl-pyrazols.

Die Darstellung des Oxymethylen-acetophenons geschah nach einer Vorschrift von v. Auwers und W. Schmidt[1]). Die ange-

1) B. 58, 535 (1925).

gebene Ausbeute wurde erzielt. Das Pyrazol wurde nach der zweiten von Knorr[1]) angegebenen Vorschrift gewonnen.

Benzoylhydrazon des Oxymethylen-acetophenons.

3,8 g Natriumsalz vom angenommenen Reinheitsgrad von 70% in wässrig alkoholischer Lösung versetzte man mit der berechneten Menge Eisessig und dann mit 2,27 g Benzoylhydrazin in konzentriert alkoholischer Lösung. Nach kurzem Stehen schied sich ein kristallines Produkt ab, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 151—152° schmolz. Es ist schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Benzol und Benzin, leicht in Aceton. Kleine Nadeln aus Methylalkohol. Die Ausbeute betrug 2,8 g = 44,4% der Theorie.

0,1190 g Sbst. — 11,25 ccm N (742 mm, 19°).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Ber. N = 10,5%; Gef. N = 10,5%.

Beim Ringschluß trat trotz noch so vorsichtiger Aufarbeitung jedesmal Verharzung ein; aus den Harzen ließen sich keine kristallinen Produkte gewinnen.

Carbäthoxyhydrazon des Oxymethylenacetopenons.

Die Kondensation geschah analog der des Benzoylhydrazons und lieferte eine fast quantitative Ausbeute. Das nach kurzem Stehen abgeschiedene Produkt schmolz bei 115—117°. Aus Benzol umkristallisiert lag der Schmelzpunkt konstant bei 117—118,5°. Der Körper ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Benzol. Nadeln aus Benzol.

0,1023 g Sbst. — 11,15 ccm N (742 mm, 20°).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Ber. N = 12,0%; Gef. N = 12,1%.

1-Carbäthoxy-5-phenyl-pyrazol (1-Carbäthoxyderivat).

Das Pyrazol schied sich schmelzpunktsrein ab. Bei Anwendung von 1 g Hydrazon erhielt man 0,45 g des 1-Derivates. Es ist nur in Benzin schwer löslich. Schmelzpunkt: 37—39°.

Bei der Darstellung größerer Mengen für eine optische Untersuchung gewann man nach der Aufarbeitung eine Verbindung vom Schmelzpunkt 57—58,5°. Sie zeigte dieselbe Löslichkeit wie der Körper vom Schmelzpunkt 37—39°. Trotz aller Bemühungen erhielt man letzteren nicht wieder.

0,1131 g Sbst. — 13,05 ccm N (747 mm, 17°).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N = 13,0%; Gef. N = 13,1%.

1) B. 28, 697 (1895).

Die optische Untersuchung lieferte folgende Werte:

$d_4^{78{,}4} = 1{,}1153$

$n_\alpha = 1{,}53359$ $n_{He} = 1{,}53867$ $n_\beta = 1{,}55168$ bei 78,4°.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}OO''N{-}N{=}CN{-}CO_2RF_4$	58,34	58,78	1,43
Gef.	61,07	61,56	-
EM	+ 2,73	+ 2,78	+ 1,72
EΣ	+ 1,26	+ 1,28	+ 12%

1-Carbäthoxy-3-phenyl-pyrazol (2-Carbäthoxyderivat). Kp_{13} 192°. Schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl.

$d_4^{19°} = 1{,}1694$

$n_\alpha = 1{,}57216$ $n_{He} = 1{,}57904$ $n_\beta = 1{,}59663$ bei 19°.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}OO''N{-}N{=}CC{-}N{-}CO_2RF_4$	58,34	58,78	1,43
Gef.	60,82	61,42	2,11
EM	+ 2,48	+ 2,64	+ 0,78
EΣ	+ 1,15	+ 1,22	+ 55%

Nach der Umlagerung der Verbindung vom Schmelzpunkt 37 bis 39° destillierte bei 13 mm Druck und 192° ein schwach gelbes, dickflüssiges Öl über. Die Identität wurde durch die Ergebnisse der optischen Untersuchung bewiesen.

$d_4^{77{,}5°} = 1{,}1222$

$n_\alpha = 1{,}54562$ $n_{He} = 1{,}55195$ $n_\beta = 1{,}56907$ bei 77,5°.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}OO''N{-}N{=}CN{-}CO_2RF_4$	58,34	58,78	1,43
Gef.	60,95	61,54	2,15
EM	+ 2,61	+ 2,76	+ 0,72
EΣ	+ 1,20	+ 1,27	+ 50%

o-Nitrobenzoylhydrazon des Oxymethylenacetophenons.

Das in analoger Weise gewonnene Hydrazon schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol konstant bei 150—152°. Kleine, gelbe monokline Platten. Es ist schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, leicht in Aceton. Beim Verreiben mit Natronlauge löst es sich mit gelbroter Farbe.

0,0996 g Sbst. — 11,9 ccm N (737 mm, 15°).

$C_{16}H_{13}O_4N_3$ Ber. N = 13,5%; Gef. N = 13,5%.

1-o-Nitrobenzoyl-5-phenyl-pyrazol (1-o-Nitrobenzoylderivat).

Nach der Zersetzung durch Eis löste sich von dem erhaltenen Produkt noch ein wenig in Natronlauge. Daher wurde mit ganz verdünnter Natronlauge verrieben und gewaschen. Die Verbindung wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 151—152°. Eine Mischprobe mit dem Hydrazon gab eine Depression von 20°. Derbe Nadeln aus Methylalkohol. Schwer löslich in Benzol und Methylalkohol, leicht in Aceton.

0, 1368 g Sbst. — 17,7 ccm N (740 mm, 17°).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Ber. N = 14,3%; Gef. N = 14,6%.

1-o-Nitrobenzoyl-3-phenyl-pyrazol (2-o-Nitrobenzoylderivat).

Schmelzpunkt 106—108°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Methylalkohol.

0,1101 g Sbst. — 14,1 ccm N (747 mm, 16°).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Ber. N = 14,3%; Gef. N = 14,6%.

Das aus dem 1-Derivat durch Umlagerung erhaltene Produkt wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers mit wenig Methylalkohol verrieben. Es schmolz bei 103—104° und hielt die Mischprobe aus.

Acylderivate des Acetophenon-oxalesters.

Der Ester (Schmelzpunkt 43°) wurde nach den Angaben von Claisen[1]) dargestellt.

Das Pyrazol (Schmelzpunkt 140°) gewann man nach der Vorschrift von C. Bülow[2]), indem man äquimolekulare Mengen Ester und Hydrazinhydrat in Eisessig zum Sieden erhitzte. Das mit Wasser gefällte Produkt schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, wie angegeben, bei 140°.

Benzoylhydrazon des Acetophenon-oxalesters.

Die Kondensation sowie die folgenden geschahen nach dem üblichen Schema. Das nach dem Erkalten sich ausscheidende Produkt

1) B. 20, 2181 (1887).
2) B. 37, 2200 (1904).

schmolz roh bei 112—122°. Es war leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, ebenso in Benzol, unlöslich in Benzin. Stark gelbrot gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 120—122° aus Benzol-Petroläther. Aus verdünntem Alkohol kristallisierten zitronengelbe Nadeln, denen noch verfilzte Nädelchen beigemengt waren. Die mit der Pinzette ausgelesenem zitronengelben Nadeln schmolzen gleichfalls bei 120—122°.

0,1442 g Sbst. — 10,8 ccm N (748 mm, 17°).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ Ber. N = 8,3%; Gef. N = 8,5%.

Beim weiteren Ausspritzen mit Wasser wurden hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 103—106° erhalten. Wegen der geringen Menge wurden sie nicht weiter untersucht.

Bei einer neuen Kondensation unter denselben Bedingungen erhielt man ein schwach gelbes Rohprodukt vom Schmelzpunkt 100 bis 106°. Dreimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert schmolz es konstant bei 109—112° und bildete weiße Nadeln. Bei der zweiten Kristallisation, die längere Zeit mit der Mutterlauge zusammenstand, hatten sich dagegen tiefgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 116—118° ausgeschieden. Auf die weitere Untersuchung wurde wegen der geringen Substanzmengen verzichtet.

0,0572 g Sbst. — 0,1412 g CO_2; 0,0280 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ Ber. C = 67,4; H = 5,4. Gef. C = 67,3%; H = 5,5%.

Zum Ringschluß wurden 3 g des zitronengelben Hydrazons (Schmelzpunkt 120—122°) unter den üblichen Bedingungen angesetzt. Bei der Zersetzung der Phosphoroxychloridlösung machte sich ein starker Geruch nach Benzoylchlorid bemerkbar. Das abgeschiedene 3(5)-Phenyl-5(3)-carbäthoxypyrazol wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Das gleiche Ergebnis hatte die Umsetzung des Hydrazons vom Schmelzpunkt 109—112° mit Phosporoxychlorid.

Acethylhydrazon des Acetonphenon-oxalesters.

Das Kondensationsprodukt bildete eine zähe, gelbe, klare Masse, die in Natronlauge mit gelber Farbe löslich war. Da der Analysenbefund keinen befriedigenden Wert lieferte und auch beim Ringschluß der Acetylrest unter Bildung des Pyrazols abgespalten wurde, verzichtete man auf eine weitere Untersuchung.

0,1788 g Sbst. — 17,4 ccm N (754 mm, 19°).

$C_{14}H_{16}O_4N_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 11,1%.

N-Acetyl-3(5)-phenyl-5(3)-carbäthoxypyrazol.

Das Pyrazol erhitzte man zwei Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und arbeitete in der üblichen Weise auf. Schmelz-

punkt: 109—110°. Leicht löslich in Alkohl und Benzol, schwer in Benzin.

0,0967 g Sbst. — 9,5 ccm N (750 mm, 18°).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ Ber. N = 10,9%; Gef. N = 11,2%.

Carbmethoxyhydrazon des Acetophenon-oxalesters.

Schmelzpunkt 88—90°. In Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Kristallpulver aus Benzol. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Benzol und Benzin.

0,0963 g Sbst. — 7,95 ccm N (750 mm, 16°).

$C_{14}H_{16}O_5N_2$ Ber. N = 9,6%; Gef. N = 9,4%.

N-Carbmethoxy-5(3)-phenyl-3(5)-carbäthoxypyrazol.

1 g Phenylcarbäthoxypyrazol erhitzte man mit überschüssigem Chlorkohlensäuremethylester unter Rückfluß bis zum Aufhören der starken Salzsäureentwicklung. Nicht umgesetzten Ester destillierte man im Vacuum bei niederer Temperatur ab und verrieb die zurückgebliebene schwach gelbe, ölige Masse mit Äther. Sie erstarrte dabei zu einem weißen kristallinen Brei. Der Schmelzpunkt des Körpers ist 80—81°. Strahlenförmig angeordnete Nädelchen aus Benzin. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Benzin.

0,0966 g Sbst. — 9,1 ccm N (742 mm, 19°).

$C_{14}H_{14}O_4N_2$ Ber. N = 10,2%; Gef. N = 10,5%.

Durch Ringschluß wurde aus dem Carboxymethylhydrazon das gleiche Pyrazol erhalten, wie durch den Schmelzpunkt 81° und den gleichen Mischschmelzpunkt festgestellt wurde.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg im Dezember 1929 begonnen und Dezember 1931 abgeschlossen. Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Geheimrat Professor Dr. K. von Auwers, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die rege Anteilnahme und Unterstützung herzlichst zu danken.

LEBENSLAUF.

Am 2. Dezember 1902 wurde ich, Kurt Dietrich, in Mainz als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Dietrich (†) und seiner Ehefrau Ida geb. Holz, geboren. Ich bin deutscher Reichsangehöriger und evangelischer Konfession.

Meine Schulausbildung erhielt ich zuerst im humanistischen Herbstgymnasium Mainz, dann im Realgymnasium, das ich am 3. März 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Das Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1922 in Heidelberg und setzte es nach Unterbrechung im Sommer 1926 zu Beginn des Wintersemesters 1926/27 an der Philipps-Universität zu Marburg fort. Hier bestand ich das erste Verbandsexamen am 8. Dezember 1927, das zweite am 4. Dezember 1929.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg im Dezember 1929 begonnen und Mitte Dezember 1931 abgeschlossen.

Meine akademischen Lehrer waren

in Heidelberg: Curtius, Jost, Liebmann, Lenard, Müller, Schmidt und Salomon,

in Marburg: Anschütz, von Auwers, Meerwein, Strecker, Thiel, Valeton, Wittig und Weigel.